

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-103760

(43)Date of publication of application : 30.04.1991

(51)Int.Cl.

G01N 27/12

(21)Application number : 01-241561

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.1989

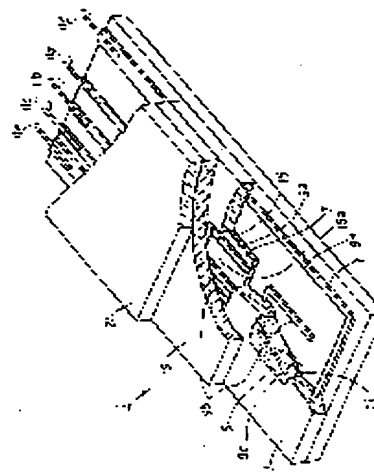
(72)Inventor : MATSUURA TOSHITAKA
KUROKI YOSHIKI
TAKAHASHI KOICHI
MIZUMOTO KATSUYOSHI

(54) GAS DETECTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the deterioration of a thermistor for making the temp. compensation of a gas sensitive element so that the temp. compensation of the gas sensitive element can be exactly executed by forming the above- mentioned thermistor in a hermetic chamber having a cavity.

CONSTITUTION: An oxygen sensor 1 is formed with the gas sensitive element 5, an ion conductive thermistor 7, etc., on a ceramic substrate 3 and is laminated with a ceramics laminated plate laminated with apertures 13, 15 respectively in the corresponding positions of the element 5 and the thermistor 7. The cavity 15a is formed in the upper part of this aperture 15 and the thermistor 7 is formed in the hermetic chamber having the cavity 15a. The change in the gas detecting characteristic arising from a temp. change of the element 5 can be compensated by the result of the detection of the element temp. by the thermistor 7 so that the gas to be detected and the concn. thereof can be exactly detected. Since the thermistor 7 is provided in the hermetic chamber, the deterioration in the temp. detection characteristics by the harmful materials in the outdoor air is obviated.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-103760

⑬ Int.Cl.⁵
G 01 N 27/12

識別記号 庁内整理番号
B 9014-2G

⑭ 公開 平成3年(1991)4月30日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ガス検知器

⑯ 特 願 平1-241561

⑰ 出 願 平1(1989)9月18日

⑱ 発 明 者 松 浦 利 孝 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑱ 発 明 者 黒 木 義 昭 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑱ 発 明 者 高 橋 浩 一 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑱ 発 明 者 水 元 克 芳 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
⑲ 出 願 人 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
⑳ 代 理 人 弁理士 足 立 勉

明 細 書

1 発明の名称

ガス検知器

2 特許請求の範囲

酸化物半導体からなり周囲雰囲気中のガス成分に応じて電気抵抗が変化する感ガス素子と、該感ガス素子の温度を検出するイオン伝導性のサーミスタと、を備えたガス検出器において、

上記サーミスタを、空洞を有する密室に形成してなることを特徴とするガス検知器。

3 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はチタニア等の酸化物半導体を用いて周囲雰囲気中のガスを検知するガス検知器に関する。

[従来の技術]

この種のガス検知器は、酸化物半導体の抵抗値が周囲雰囲気中のガス成分によって変化することを利用してガスを検知するものであるが、酸化物半導体は、ガス成分の他に、温度によっても抵抗値が変化するため、こうした酸化物半導体の温度

依存性を何等かの方法で補償する必要がある。

このため従来より、この種のガス検知器では、
(1) 感ガス素子(即ち、酸化物半導体)を加熱するヒータを設け、ヒータの発熱量を制御して感ガス素子の温度を一定にするとか、

(2) 感ガス素子の温度を検出するサーミスタを設け、サーミスタを用いて感ガス素子の温度補償を行なう、

といったことが考えられている。

[発明が解決しようとする課題]

ところで上記(2)のガス検知器において、サーミスタにイオン伝導性のものを用いる場合、従来では、サーミスタを直接外気に晒して使用しているため、サーミスタが外気中の有害物質により被毒し、感ガス素子の温度補償を良好に行えなくなることがあった。

即ち、例えばジルコニアを用いたイオン伝導性のサーミスタでは、第6図に示す如く、電圧を印加すると、周囲雰囲気中の酸素O₂がサーミスタの負極(－)側で酸素イオンO₂²⁻となって正極(

+) 側に移動し、正極(+) 側で再び酸素 O_2 となることにより、負極(-) 側から正極(+) 側に電子を渡し、これによって電流 I が流れ、その電流 I の流れ易さ(即ち電気抵抗)が周囲温度によって変化することを利用して周囲温度を検出するため、こうしたイオン伝導性のサーミスタを用いて温度検出を行なうには、サーミスタの周囲にイオン交換用のガスが存在する必要がある。そこでこうしたイオン伝導性のサーミスタを用いて感ガス素子の温度補償を行なう従来のガス検知器では、サーミスタを作動させるためにサーミスタを外気に直接晒しているのであるが、この場合サーミスタが外気中の有害物質により被毒し易く、ガス検知器を長時間使用しているうちに、温度検出特性が劣化して、感ガス素子の温度補償を良好に行えなくなってしまう。

そこで本発明は、イオン伝導性のサーミスタを用いて感ガス素子の温度補償を行なうガス検知器において、サーミスタの劣化を防止して感ガス素子の温度補償を常に正確に行えるようにすること

値)により補償することが可能となり、被検知ガス及びその濃度を正確に検知できるようになる。

一方サーミスタは、空洞を有する密室に設けられているため、空洞内のガスにより動作可能で、感ガス素子の温度を検出できる。またサーミスタは、外気に晒されないため、外気中の有害物質によって被毒し、温度検出特性が劣化することもない。このためサーミスタにより、感ガス素子の温度補償を長期間正確に行うことができる。

ここで感ガス素子を形成する酸化物半導体としては、従来より種々のガス検知器に使用されている TiO_2 、 SnO_2 、 CoO 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 Cr_2O_3 等が挙げられ、本発明においてもこれらのうちのいずれか1つまたは2つ以上の組合せの物質を用いることが好ましい。

またイオン伝導性のサーミスタとしては、従来より ZrO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 等を主成分としたものが知られており、本発明においてもこうした従来より使用されているものを用いればよい。

【実施例】

を目的としてなされた。

【課題を解決するための手段】

即ち上記目的を達するためになされた本発明は、酸化物半導体からなり周囲雰囲気中のガス成分に応じて電気抵抗が変化する感ガス素子と、該感ガス素子の温度を検出するイオン伝導性のサーミスタと、を備えたガス検出器において、上記サーミスタを、空洞を有する密室に形成してなることを特徴とするガス検知器を要旨としている。

【作用】

このように構成された本発明のガス検知器においては、感ガス素子が周囲雰囲気中に存在する被検知ガスに接触すると、そのガス濃度に応じて感ガス素子の電気抵抗が変化する。また感ガス素子の抵抗値は、感ガス素子の温度によっても変化するが、その素子温度はイオン伝導性のサーミスタにより検出されるため、感ガス素子の温度変化に伴うガス検知特性の変化は、サーミスタによる素子温度の検出結果(具体的にはサーミスタの抵抗

以下、本発明の実施例を図面に基づき説明する。尚本発明は以下に説明する実施例に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲の種々の態様のものが含まれる。

まず第1図は、感ガス素子としてチタニアを主成分とする酸化物半導体を使用し、内燃機関等、各種燃焼機器の排気中の酸素濃度を検出する実施例の酸素センサ1を表す一部破断斜視図である。

図に示すように、本実施例の酸素センサ1はセラミック基板3上に、感ガス素子5、イオン伝導性のサーミスタ7、これら各部の電極パターン9a~9c、及び感ガス素子加熱用の発熱抵抗電極パターン9dが形成されると共に、電極パターン9a~9cの一端及び発熱抵抗電極パターン9cの両端に白金リード線11a~11eが接続され、その上に、感ガス素子5及びサーミスタ7との対応位置に夫々開口13、15が形成されたセラミック積層板17が積層されている。感ガス素子5はセラミック積層板17より厚く、開口13を介して外部に露出されているが、サーミスタ7

はセラミック積層板17より薄く、開口15の下方に設けられているため、開口15の上部には空洞15aが形成されている。また開口15から感ガス素子5とは反対側（白金リード線11a～11e側）のセラミック積層板17上には、セラミック積層板19が積層されており、これによってサーミスタ7は空洞15aを有する密室に形成されることとなる。またセラミック積層板19の上部には、補強用のセラミック積層板21が積層されている。

次に上記酸素センサ1は、第2図に示す如き手順に従って作成される。

① まず第2図(a)に示す如く、セラミック基板3となるグリーンシートを作成し、その表面の所定の位置にイオン伝導性材料（本実施例ではジルコニア）からなるペーストを印刷することによりサーミスタ7を形成する。

尚本実施例では、グリーンシートを、アルミナ92wt%、マグネシア3wt%、および焼結助剤（シリカ、カルシア等）5wt%をポットミルにて2

0時間混合し、その混合物に有機バインダーとしてポリビニールブチラール12wt%、フタル酸ジブチル4wt%を添加し、溶剤としてメチルエチルケトン、トルエン等を加え、更にポットミルで15時間混合してスラリーとし、ドクターブレード法でシート化するという手順で作成した。またサーミスタ7となるジルコニアペーストは、ジルコニアを主成分とした完全安定化固体電解質の粉末を用い、この粉末の平均粒径を3 μ m、比表面積を2～5 m^2/g に調製し、これをセルロース系バインダでペースト化することにより作成した。

② このようにセラミック基板3上にサーミスタ7が形成されると、今度は第2図(b)に示す如く、そのグリーンシート上に白金ペーストを印刷することにより、電極パターン9a～9c及び発熱抵抗電極パターン9dを形成する。尚白金ペーストは、白金黒とスポンジ状白金とを2:1の比率に調合し、他に上記①で用いたグリーンシートの材料混合物を10wt%添加し、ブチルカルビドール、エトセル等の溶剤を加えてペースト化する

といった手順で作成した。

③ そしてこのようにセラミック基板3上に電極パターンが形成されると、第2図(c)及びそのA-A線断面図を表す(C-I)に示す如く、セラミック基板3と同様の大きさで、サーミスタ7位置及び感ガス素子5を形成する所定の位置に夫々開口15、13を有するグリーンシートを、上記①のグリーンシートと同様の手順で作成し、これをセラミック積層板17として、上記②で各種電極パターンを印刷したセラミック基板3の表面に積層熱圧着する。尚このとき電極パターン9a～9cの一端及び発熱抵抗電極パターン9dの両端には、白金リード線11a～11eを設け、白金リード線11a～11eを両グリーンシート間に固定する。またこの積層によって、開口13内では電極パターン9b及び9cの先端が露出し、開口15内ではサーミスタ7上に印刷された電極パターン9a及び9bが露出している。

④ 次に第2図(d)及びそのA-A線断面図を表す(d-I)に示す如く、開口13を除くセラ

ミック積層板17上に、上記グリーンシートと同様に作成したグリーンシートを積層熱圧着して、セラミック積層板19を形成し、更にその上から上記と同様に作成したグリーンシートを積層熱圧着して、補強用のセラミック積層板21を形成する。

⑤ このようにサーミスタ7及び各種電極パターン9a～9dを内蔵したセラミック積層体が作成されると、今度はこれを大気とほぼ同一雰囲気中にて1550℃で2時間焼成し、セラミック焼結体を作成する。

⑥ そしてその後第2図(e)及びそのA-A線断面図を表す(e-I)に示す如く、開口13内にチタニアを主成分とする酸化物半導体のペーストを充填し、今度はこれを1100℃で1時間焼成することにより感ガス素子5を形成する。尚この感ガス素子5を形成するのに使用する酸化物半導体のペーストは、大気中1200℃で1時間仮焼した平均粒径1.2 μ mのチタニア粉末90重量部に対して、触媒として白金黒10重量部を加

え、さらに、バインダーとして、3重量%のエチルセルロースを2重量部だけ添加し、これらをブチカルビトール（2-（2-ブトキシエトキシ）エタノールの商品名）中で混合することにより、300ポイズの粘度にペースト化するという手順で作成した。

このように本実施例では、セラミックシートの積層技術を用いて、サーミスタ7を空洞15aを有する密室内に形成しているのであるが、本実施例において、サーミスタ7をジルコニアを主成分とするイオン伝導性材料により形成した第1の理由は、本実施例ではセラミック基板3及びセラミック積層体17、19、21にアルミナを使用しており、これら各部と同時焼成が可能となるためである。

また第2の理由は、感ガス素子5にチタニアを使用しており、温度依存性がほぼ等しくなって、感ガス素子5の温度補償を簡単に、しかも正確に行なうことができるためである。つまり感ガス素子5とサーミスタ7との温度依存性が異なるよう

ており、発熱抵抗電極パターン9dの白金リード線11dにはバッテリーBの負極が接続され、白金リード線11eにはバッテリーBの正極が接続されている。これは発熱抵抗電極パターン9dを通电することにより、発熱抵抗電極パターン9dを発熱させ、これによって感ガス素子5を酸素濃度を検出可能な活性温度以上に速やかに上昇させるためである。

また次に本実施例では、サーミスタ7の上に電極パターン9a、9bを形成することで、電極パターン9a、9bが空洞15a側に配設されるようにしているが、これはサーミスタ7において酸素の吸入・排出が簡単な構成で実行できるようにするためである。つまり、サーミスタ7での酸素の吸入・排出は、電圧が印加される電極との境界面で行われるため、電極パターン9a、9bをサーミスタ7とセラミック基板3との間に配設すると、サーミスタ7を作動させるには各電極パターン9a、9bとサーミスタ7との境界面に酸素の吸入・排出を行なうための孔を設ける必要がある

な場合には、感ガス素子5及びサーミスタ7を個々に作動させて、被測定ガスのガス濃度と素子温度とを夫々検出し、その後、検出したガス濃度を素子温度で補正することにより温度補償されたガス濃度が得られるようになるのであるが、本実施例では、サーミスタ7に感ガス素子5と同じ温度依存性のものを使用しているので、例えば第3図に示す如く、電極パターン9cを介して感ガス素子5に接続される白金リード線11cをバッテリーBの正極に接続すると共に、電極パターン9aを介してサーミスタ7に接続される白金リード線11aをバッテリーの負極に接続し、その時、電極パターン9bを介して感ガス素子5及びサーミスタ7に接続される各部の共通電極となる白金リード線11bと白金リード線11aとの間に生ずる電圧Vを検出することにより、温度補償された感ガス素子5の抵抗値、即ちガス濃度を簡単に知ることができるようになるのである。

尚第3図は、本実施例の酸素センサ1を使用して酸素濃度を検出する際の検出回路の一例を表し

が、本実施例のように電極パターン9a、9bをサーミスタ7上部の空洞15a側に設ければ、その境界面に酸素の吸入・排出を行うための対策を施す必要がなくなるのである。

次に上記のように構成された本実施例の酸素センサ1を試料S1、第4図(a)及びそのA-A線断面図(a-1)に示す如くサーミスタ7部分を外部に開放した酸素センサ50を試料S2、第4図(b)及びそのA-A線断面図(b-1)に示す如くサーミスタ7部分をセラミックからなる密閉蓋52により空洞を設けず密閉した酸素センサ54を試料S3、として、夫々、内燃機関の排気管に設け、排気温度700度の一定条件下で各センサでのサーミスタ7の耐久試験を行った。その結果を第5図に示す。尚この実験で使用した酸素センサ50及び54は、サーミスタ7が形成された部屋の状態が異なる以外は、本実施例の酸素センサ1と同様に作成されている。

第5図に示す如く、サーミスタ7を密閉蓋52により密閉した酸素センサ54(試料S3)では

空洞がなく、サーミスタ 7 が酸素の吸入・排出を行うことができないため、所謂ブラックニング現象によってサーミスタ 7 の抵抗値が急変し、素子温度を検出することはできない。またサーミスタ 7 を外部に開放した酸素センサ 5 0 (試料 S 2) では、サーミスタ 7 が排気中の有害成分によって被毒し、内燃機関の運転時間が長くなる程抵抗値が大きく変動し、素子温度の検出精度が低下する。これに対し、サーミスタ 7 を空洞 1 5 a を有する密室に形成した本実施例の酸素センサ 1 (試料 S 1) では、サーミスタ 7 の抵抗値は殆ど変化せず、長時間安定した温度検出特性が得られる。

以上説明したように、本実施例の酸素センサ 1 では、感ガス素子 5 の温度補償を行なうためのイオン伝導性のサーミスタ 7 を、空洞 1 5 a を有する密室に形成しているため、サーミスタ 7 を正常に動作させることができると共に、サーミスタ 7 が外気により被毒して温度検出特性が低下するのを防止できる。

また本実施例では、サーミスタ 7 の電極を空洞

極に接続されるので、セラミック基板 3 上で電極パターンにより予め接続しておくようにしてもよい。同様に発熱抵抗電極パターン 9 d の他端に接続される白金リード線 1 1 e 及び感ガス素子 5 の電極パターン 9 c に接続される白金リード線 1 1 c は、共にバッテリー B の正極に接続されるので、セラミック基板 3 上で電極パターンにより予め接続しておくようにしてもよい。尚この場合、センサ本体にはリード線を 3 本設けるだけでよく、センサと検出回路との接続が簡単となる。

また第 3 図の検出回路では、バッテリー B を発熱抵抗電極パターン 9 d と感ガス素子 5 との共通電源としてしているが、これら各部の電源を個々に設けるようにしてもよい。そしてこの場合には、感ガス素子 5 が発熱抵抗電極パターン 9 d 側からノイズ等の影響を受けることがなく、検出精度をより向上することが可能となる。

〔発明の効果〕

以上詳述したように本発明のガス検知器においては、感ガス素子の温度補償を行なうためのサー

ミスタ 7 が 1 5 a 側に形成しているため、サーミスタ 7 で酸素の吸入・排出がスムーズに行なわれ、酸素の吸入・排出のために孔を設ける等の特別な対策を施す必要がない。

ここで上記実施例では、感ガス素子 5 をセンサ本体からそのまま露出させているが、感ガス素子 5 を鉛等の有害物質から保護するために、その表面に保護層を形成するようにしてもよい。尚この保護層の材質としては熱的に安定な材質であればよく、例えばアルミナ、ジルコニア等を用いることができる。

また上記実施例では、感ガス素子加熱用の発熱抵抗電極パターン 9 d を、セラミック基板 3 の感ガス素子 5 と同一面に形成したが、感ガス素子 5 と対向する裏面に形成してもよい。

また更に上記実施例の酸素センサを第 3 図の検出回路によって使用する際には、発熱抵抗電極パターン 9 d の一端に接続される白金リード線 1 1 d 及びサーミスタ 7 の電極パターン 9 a に接続される白金リード線 1 1 a は、共にバッテリー B の負

ミスタを、空洞を有する密室に形成しているため、サーミスタを正常に動作させることができると共に、サーミスタが外気により被毒して温度検出特性が低下するのを防止できる。このため本発明のガス検知器によれば、サーミスタの耐久性が著しく向上し、感ガス素子の温度補償を長時間正確に行うことができるようになる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明が適用された実施例の酸素センサを表す一部判断斜視図、第 2 図はその酸素センサの製造工程図、第 3 図はその酸素センサを使用して酸素濃度を検出する検出回路の一例を表す電気回路図、第 4 図は実施例の酸素センサと比較して耐久試験を行う試料とした酸素センサの構成を表す構成図、第 5 図はその耐久試験の結果を表す線図、第 6 図はイオン伝導性サーミスタの動作説明図である。

- | | |
|--------------------|-------------|
| 1 … 酸素センサ | 3 … セラミック基板 |
| 5 … 感ガス素子 | 7 … サーミスタ |
| 9 a ~ 9 c … 電極パターン | |

9d...発熱抵抗電極パターン

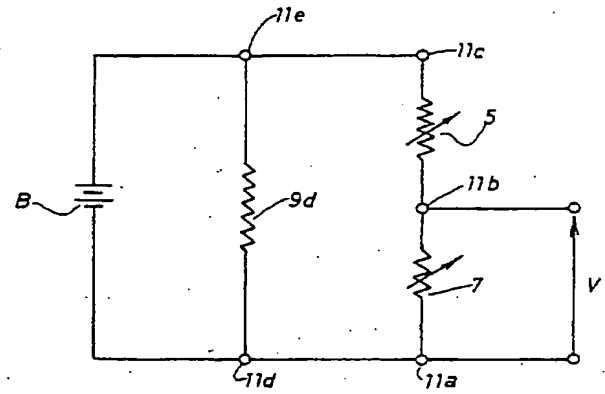
11a~11e...白金リード線

13, 15...開口 15a...空洞

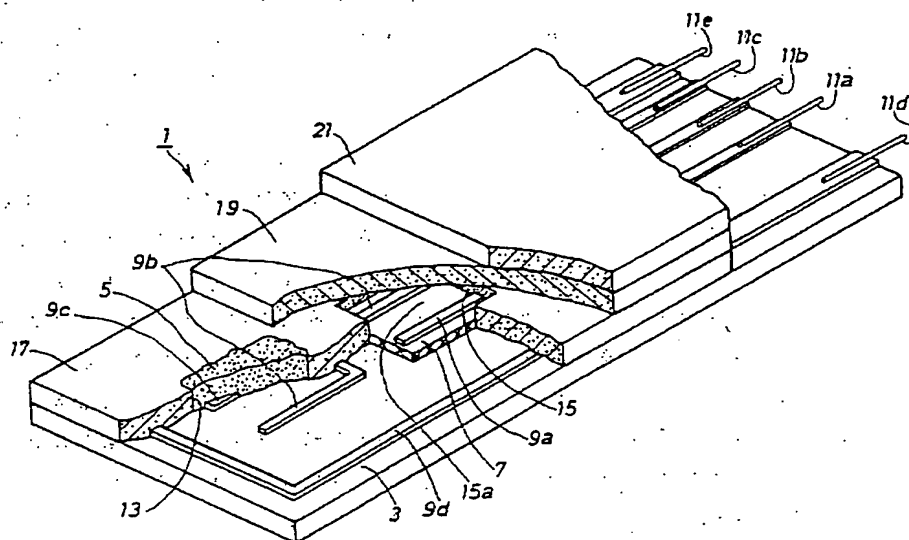
17, 19, 21...セラミック積層板

代理人 井理士 足立 勉

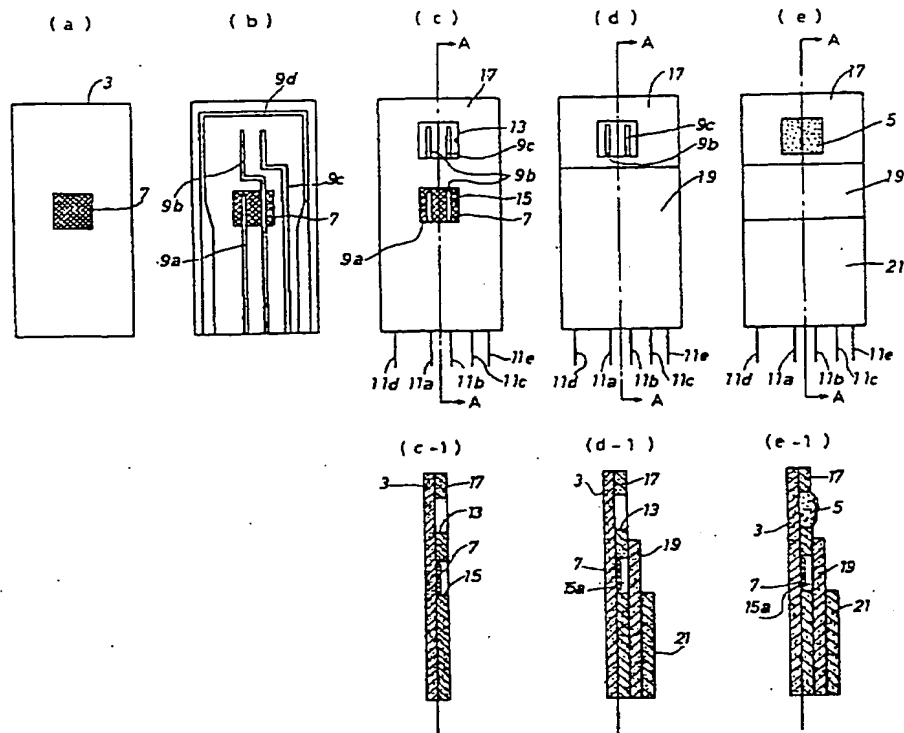
第3図



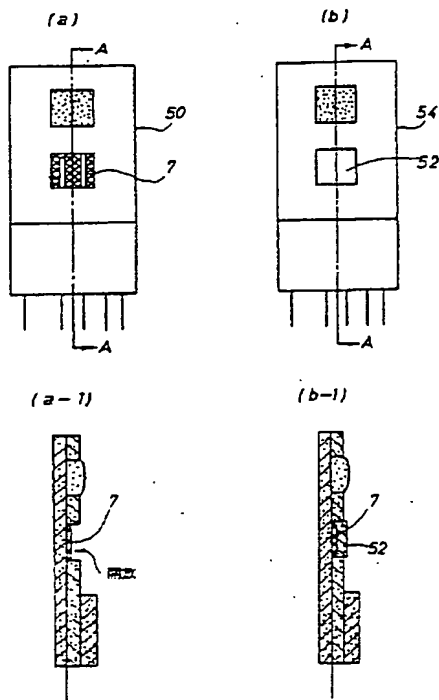
第1図



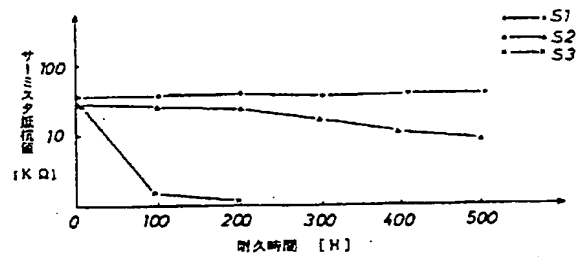
第2図



第4図



第5図



第6図

